

DE19859288

Patent number: DE19859288
Publication date: 2000-06-29
Inventor: ACKERMANN JUERGEN (DE); ARMBRUST RALPH (DE); LANGE HORST (DE); BLOCK HANS-DIETER (DE); WEBER RAINER (DE); ZAQQA NADIM (DE); LAUBACH BENNO (DE)
Applicant: BAYER AG (DE)
Classification:
- international: **C01B33/02; C01B33/00;** (IPC1-7): C01B33/00; C30B15/00; F27B17/00; F27B21/00; F27B21/04; F27B21/08; H05B6/78
- european: C01B33/02
Application number: DE19981059288 19981222
Priority number(s): DE19981059288 19981222

Also published as:

WO0037719 (A1)
EP1144736 (A1)
CA2355862 (A1)
EP1144736 (B1)

Report a data error here

Abstract of DE19859288

According to a method for agglomerating silicon powders, the silicon powder is heated to a temperature of at least 250 DEG C, preferably 1200 to 1500 DEG C, using the effect of microwave radiation in the wavelength range 0.5 kHz to 300 GHz. Fine silicon dust with a particle size of less than 100 μm is preferably used as the starting material. Metal-containing and/or boron, phosphorus, arsenic or antimony-containing doping agents can be added to the silicon powder before or after the microwave treatment. The resulting granulate is optionally broken, milled and sifted. The invention also relates to a silicon granulate which can be produced by this method. Said granulate preferably has a porosity of 0 to 80 % and foreign phases or precipitates on the grain boundary of the monocrystals. The inventive silicon granulate can be used for producing silicon monocrystals or multicrystalline silicon blocks or for reacting with hydrogen chloride or halogenated hydrocarbons in fluidised beds or shaft furnaces.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 59 288 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 198 59 288.4
㉑ Anmeldetag: 22. 12. 1998
㉒ Offenlegungstag: 29. 6. 2000

⑤ Int. Cl.⁷:
C 01 B 33/00

C 30 B 15/00
H 05 B 6/78
F 27 B 17/00
F 27 B 21/00
F 27 B 21/08
F 27 B 21/04

DE 198 59 288 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Ackermann, Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 51381
Leverkusen, DE; Armbrust, Ralph, Dipl.-Chem. Dr.,
51375 Leverkusen, DE; Lange, Horst, Dipl.-Chem.
Dr., 44879 Bochum, DE; Block, Hans-Dieter,
Dipl.-Chem. Dr., 51381 Leverkusen, DE; Weber,
Rainer, Dipl.-Chem. Dr., 51519 Odenthal, DE; Zaqqq,
Nadim, Dipl.-Ing., 51061 Köln, DE; Laubach, Benno,
Dr., 47809 Krefeld, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Agglomeration von Siliciumpulvern

⑤⑦ Verfahren zur Agglomeration von Siliciumpulvern, bei dem das Siliciumpulver durch Einwirkung von Mikrowellenstrahlung im Wellenlängenbereich 0,5 kHz bis 300 GHz auf eine Temperatur von mindestens 250°C, vorzugsweise 1200 bis 1500°C erhitzt wird. Vorzugsweise wird als Ausgangsstoff Siliciumfeinstaub mit einer Partikelgröße von weniger als 100 µm verwendet. Das Siliciumpulver kann vor oder nach der Mikrowellenbehandlung mit metallhaltigen und/oder bor-, phosphor-, arsen- oder antimonhaltigen Dotierstoffen versetzt werden. Gegebenenfalls wird das erhaltene Granulat gebrochen, gemahlen und gesiebt.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Siliciumgranulat, das durch das genannte Verfahren hergestellt ist. Dieses hat vorzugsweise eine Porosität von 0 bis 80% und Fremdphasen oder Präzipitate an den Korngrenzen der Einzelkristalle. Das Siliciumgranulat kann zur Herstellung von Siliciumeinkristallen, von multikristallinen Siliciumblöcken oder zur Umsetzung mit Chlorwasserstoff oder Halogenwasserstoff in Wirbelbetten oder Schachttöfen verwendet werden.

DE 198 59 288 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Agglomeration von Siliciumpulvern sowie Siliciumgranulate, die nach diesem Verfahren herstellbar sind, und deren Verwendung.

- 5 Die chemische Umwandlung von metallischem Silicium zu Silanen oder umgekehrt die von Silanen zu Silicium wird vielfach in Wirbelbetten ausgeführt, so z. B. die Müller-Rochow-Reaktion, die Hydrochlorierung, die SiH_4 -Zersetzung oder die HSiCl_3 -Zersetzung (vgl. DE 36 38 931, DE 37 39 895, DE 43 27 308, US 5 382 412, US 4 883 687, US 4 784 840, US 3 963 838). Dabei schränken die aerodynamischen Anforderungen der Wirbelbett-Reaktoren die Korngröße der verwendbaren Pulver auf bestimmte Teilchendurchmesser ein. Nur in diesen ausgewählten Bereichen lassen sich die Vorteile von Wirbelbett-Reaktoren optimal verwirklichen (vgl. Y.G. Yates, "Fundamentals of Fluidized-bed Chemical Processes", Butterworths London 1983; E. Klar, "Copper Catalysts for the Direct Process", S. 174, in Silicon for the Chemical Industry III, Sandefjord Norwegen 1996 – The Norwegian Univ. Sci. A. Tech., Trondheim S. 9–10).

- 10 Bei der Umsetzung von Si-Pulvern mit den Reaktanden verkleinern sich dabei die vorgelegten Partikel ständig weiter und verlieren ihren optimalen Durchmesser von $> 40 \mu\text{m}$. Hingegen ist man bei einem anderen Verfahren auf das Wachstum der Partikel während der Abscheidung von SiH_4 zu kompakten Si-Pulvern angewiesen, Korndurchmesser von mehr als $600 \mu\text{m}$ zu erzeugen. Da dies bei einer Abscheidung aus der Gasphase nicht ideal gelingt, müssen Pulverfraktionen unterhalb dieser Grenzen in Kauf genommen werden. Diese Feinstpulver erschweren jedoch deren Verarbeitung in nachfolgenden Schmelzprozessen bzw. sind so gut wie nicht zu verarbeiten.

- 15 Die Überführung von Metallpulvern in kompakte Schmelzen ist an sich bekannt. Sie kann durch ausreichende Zufuhr von thermischer Energie über Wärmeleitung erreicht werden. Da das Erwärmen von Pulvern mit sinkender Wärmeleitfähigkeit erschwert wird, kann man nicht gleichförmig tief in das Material eindringen. Hierbei entsteht ein größerer Temperaturgradient. Die erreichbare Aufheizgeschwindigkeit wird daher über die Wärmeleitung begrenzt.

- Für die Erwärmung großer Volumina und poröser Körper ist ferner das Sintern mit Mikrowellen bekannt. Dieses wird z. B. in der DE 195 15 342 mit einer speziellen Verfahrensausführung beschrieben. Hinsichtlich der Anwendung auf Si-Feinstpulver mit katalytisch relevanten Begleitstoffen, deren Verteilung über den Erfolg von Wirbelbett-Synthesen mit diesen Pulvergemischen entscheidend sein kann, findet man dort indes keine Hinweise. Ebenso ist die Konditionierung von amorphen hochreinen Mikropulvern zu Sinterkörpern für nachfolgende Schmelz- und Refiningprozesse unter Aufrechterhaltung des Reinheitsniveaus in der erfindungsgemäßen Weise nicht beschrieben.

- 20 Bekannte Verfahren wie das Tiegelziehen in Quarz oder Graphit-Tiegeln (Czochralski Kristallziehverfahren) oder diverse Zonenschmelz-Verfahren setzen die elektromagnetische Induktionsheizung zum Erhitzen von stückigen Granulaten höherer Dichte ein, um ein kompaktes Schmelzbad für die Zonenreinigung bereitzustellen. Zu einer solchen metallurgischen Reinigung (Segregation) sind im Prinzip alle Verfahren geeignet, die das Si-Metall aufheizen und nach definierten Temperatur-Zeit-Verhältnissen gezielt abkühlen (EP 699 625, ERDA/JPL/954559 70/2 Hunt, Dosaj, McCormick, Solar Silicon Via Improved a. Expanded Metallurgical Silicon Technology 1977; Amerlaan, C.A.J. Hrsg., Proc. Symos. Sci. a. Techn. of Defects in Silicon of the E-Mrs Meeting Straßbourg, May/June 1989; W. Zulehnen Elsevier Sequoia 1989 Mater. Sci. A. Eng. Vol. B4 No. 1–4; Heimann, Huber, Seidensticker, Zulehnen in Silicon Chemical Etching, Ed.J. Grabmeier, Springer Berlin 1982; Silbermagel, Chem. Ing. Tech. 50 (1978) 8, S. 611–617; Dietze, Mühlbauer, Chemiker Zeitung 97 (1973) 3 S. 151–155; Dietl, Heimreich, Sirtl, "Solar Silicon", in Crystals: Growth Properties a. Appl. 5 Springer Verlag Berlin 1981, S. 43ff).

- 40 Eine Variante zur Sinterung von Si-Pulvern ist von C.J. Santana, K.S. Jones in J. Mater. Sci. 31 (1996) S. 4985–90 beschrieben worden, wobei das Si-Pulver durch Heißpressen dicht, d. h. zu hoher Dichte zu einem Wafer gesintert/verdichtet wurde.

- Die vorliegende Erfindung hat sich angesichts dieses Standes der Technik die Aufgabe gestellt, die Verwendbarkeit feiner Si-Pulver mit Durchmessern von 1 bis $1000 \mu\text{m}$, welche durch ihre geringe Schüttdichte einen geringen Wärmedurchgang aufweisen, für verschiedene Weiterverarbeitungsprozesse zu verbessern. Dabei soll mit möglichst wenig Energie wahlweise die Korngröße, chemische Zusammensetzung, Reaktivität und/oder Phasenverteilung der Begleitstoffe in der Matrix des Si beeinflusst werden können. Ferner soll das behandelte Silicium gegebenenfalls leicht in ein wirbelbettfähiges Pulver zu überführen sein.

- 50 Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, indem man das Siliciumpulver durch Einwirkung von Mikrowellenstrahlung im Wellenlängenbereich 0,5 kHz bis 300 GHz auf eine Temperatur von mindestens 250°C , vorzugsweise 1200 bis 1500°C erhitzt und damit agglomert. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß ein derartig behandeltes Siliciumpulver in vielerlei Hinsicht verbesserte Eigenschaften aufweist. Je nach den Bedingungen erhält man einen Sinterkörper höherer Dichte und/oder Pulver veränderter Reaktivität. Wahlweise können Korngröße, chemische Zusammensetzung, Reaktivität oder Phasenverteilung der Begleitstoffe in der Matrix des Si verändert werden. Ferner haben die Sinterkörper/Pulver nach Erwärmen eine Porosität, die es erlaubt,

- 60 a) den Si-Körper mit minimalem Zusatzaufwand (Brechen statt Mahlen) in ein wirbelbettfähiges Pulver zu überführen, oder
b) die Begleitstoffe durch Sichten nach Brechen/Mahlen oder chemische Reinigungsschritte abzureichern, oder
c) den Sinterkörper, der nur noch geringe Gaseinschlüsse enthält, in Si-Schmelzen für weitere Refiningschritte vor-
teilhaft zur Verfügung zu stellen.

- Die Erfindung erlaubt es, ein Si-Metall-Feinstpulver mit minimalem Energieaufwand unterhalb der Schmelztemperatur des Siliciums zu agglomerieren bzw. spätestens bei der Schmelztemperatur Phasenseparationen bzw. Refiningvorgänge gezielt ablaufen zu lassen oder vorzubereiten. Für Pulver, die sich bereits im gewünschten Korngrößenbereich befinden, sind die Konditionierung bei erhöhter Temperatur das ausschließliche Ziel des Verfahrens.

Dabei soll es zu möglichst wenig Haftung mit dem Wandmaterial kommen. Diese Form der Erwärmung erlaubt es, den Sintervorgang nur bis zu dem Maße voranschreiten zu lassen, bei dem sich der überwiegende Teil des Feinstpulvers in

seiner Korngröße um den Faktor 2 bis 100 vervielfacht hat.

Als Ausgangsstoff für die Agglomeration dient vorzugsweise Siliciumfeinstaub mit einer Partikelgröße von weniger als 600 µm, besonders bevorzugt weniger als 100 µm. Derartige Pulver sind technisch in großem Maße verfügbar als Kornfraktionen aus der Mahlung von Si-Pulvern für die Müller-Rochow-Synthese bzw. die Hydrochlorierung sowie als Stäube aus der Feinstaubabscheidung (z. B. im Zyklon) bei diesen Wirbelbettprozessen, wie Müller-Rochow, Hydrochlorierung, Silan-Zersetzung zu Reinst-Si die wegen ihrer aerodynamischen oder chemischen Eigenschaften selbst nicht mehr vorteilhaft in einem Wirbelbettprozeß, Schachtofen oder nachfolgenden Prozessen eingesetzt werden können.

Das erhaltene Agglomerat hat dagegen vorzugsweise eine Korngröße von mindestens 50 µm, die es für die genannten Wirbelbettprozesse wiederverwendbar macht.

Die erfindungsgemäße Wärmebehandlung mit Mikrowellen kann in einem bewegten Rührbett, vorzugsweise einem Wirbelbett, durchgeführt werden. Eventuell noch auf tretende Inhomogenitäten der Wärmeverteilung werden in einem solchen Rührbett abgebaut. Die Einstrahlung der Mikrowellen erfolgt mit geeigneten Antennen durch die Außenwand oder in den Innenraum der Agglomerationsreaktoren.

Vorzugsweise findet die Wärmebehandlung in einem Reaktor aus mikrowellentransparentem und/oder mikrowellenreflektierendem Material, insbesondere Nichtoxidkeramik, Graphit, Oxidkeramik oder Quarz, statt. Derartige Tiegelmateriale erlauben eine effiziente Erwärmung des Materials und gewährleisten geringe Wandhaftung gegenüber flüssigem Si.

Das Siliciumpulver kann vor der Mikrowellenbehandlung mit metallhaltigen und/oder bor-, phosphor-, arsen- oder antimonhaltigen Dotierstoffen versetzt werden (Ag, Al, As, Cd, Cs, Cu, Ce, Co, Cr, Fe, In, Ir, Mo, Mn, Ni, P, Pt, Pd, Rh, Ru, Se, Sb, Sn, V, Zn). Derartige Stoffe wirken dann bei der späteren Weiterverarbeitung als Katalysatoren, wenn z. B. eine Umsetzung mit Halogeniden RX erfolgt (R = Me, Et, Phe; X = Cl, Br).

Alternativ oder ergänzend hierzu kann aber auch erst das durch die Mikrowellenbehandlung erhaltene Granulat mit metall- und/oder bor-, phosphor-, arsen- oder antimonhaltigen Dotierstoffen nach Maßgabe z. B. der für die Rochow-Synthese oder Hydrochlorierung üblichen Anforderungen versetzt werden.

Weiterhin kann das durch die Mikrowellenbehandlung erhaltene Granulat gemahlen und gegebenenfalls gesichtet werden. Aufgrund seiner Porosität ist das Mahlen des Granulats erheblich erleichtert. Der Brech- oder Mahlvorgang erzeugt zudem bevorzugt Oberflächen mit veränderter chemischer Zusammensetzung, die gegenüber Reaktanden des Typs RX veränderte Reaktivität und Produktzusammensetzung im Vergleich zum nicht behandelten Si erzeugen.

Die nach Agglomeration gesichteten Pulver sind aufgrund der gestiegenen Korngröße in einem Wirbelbett besser zu handhaben als die Ausgangspulver. Sie erlauben fallweise die Abreicherung von Verunreinigungen durch Sichten und/oder chemische Reinigungsschritte.

Die Erfindung umfaßt ferner ein Siliciumgranulat, welches durch ein erfindungsgemäßes Verfahren herstellbar ist. Die vorteilhaften Eigenschaften eines solchen Granulates wurden oben bereits dargelegt.

Das Siliciumgranulat hat vorzugsweise eine Porosität von 0 bis 80%. Eine hohe Porosität prädestiniert es insbesondere für ein erleichtertes Mahlen (bzw. Brechen).

Die mittlere Kristallgröße der Einzelkristalle des Siliciumgranulats ist im allgemeinen kleiner als 50 µm. An den Korngrenzen der Einzelkristalle liegen vorzugsweise metallhaltige und/oder nichtmetallhaltige Fremdphasen oder Präzipitate vor.

Das erfindungsgemäß Siliciumgranulat kann vorzugsweise dazu verwendet werden, Siliciumeinkristalle herzustellen. Dies kann insbesondere nach dem Czochralski- oder float-zone-Verfahren erfolgen.

Ebenso können aber auch multikristalline Siliciumblöcke hergestellt werden, was vorzugsweise durch gerichtete Kristallisation von Schmelzen der Siliciumgranulate geschieht. Die Verwendung eines agglomerierten Si-Feinstpulvers mit geringen Verunreinigungen in einem Refining Prozeß erfolgt so, daß man das Feinstpulver mittels EM-Wellen auf Temperaturen bis zum Schmelzpunkt erwärmt und den erhaltenen Sinterkörper danach einem weiteren Schmelzofen zuführt, in dem multikristallines Si für Halbleiter-Anwendungen mittels eines Segregationsprozesses hergestellt wird.

Schließlich kann das erfindungsgemäße Siliciumgranulat auch zur Umsetzung mit Chlorwasserstoff oder Halogenkohlenwasserstoffen verwendet werden. Dabei macht sich insbesondere seine für Wirbelbettprozesse angepaßte Korngröße positiv bemerkbar. Vorzugsweise sind dem Siliciumgranulat für Prozesse wie die Müller-Rochow-Synthese oder die Hydrochlorierung geeignete Katalysatoren zugesetzt worden, um die Reaktion mit Halogeniden RX zu fördern (R = Me, Et, Phe; X = Cl, Br).

Den nachträglich gebrochenen erfindungsgemäßen Sinterpulvern können weiterhin Katalysatoren zugemischt werden, die zu der Gruppe derjenigen Elemente gehören, die man in der Wirbelbett-Synthese von Methylchlor-, Phenylchlor-, Hydridochlor- oder Chlorsilanen (bzw. deren Hydrierung in Gegenwart von Si-Pulvern) im Wirbelbett nach dem Stande der Technik benutzt, d. h. insbesondere Ag, Al, As, Cd, Cs, Cu, Ce, Co, Cr, Fe, In, Ir, Mn, Mo, Ni, P, Pt, Pd, Rh, Ru, Se, Sb, Sn, V, Zn.

Dem erfindungsgemäßen Siliciumgranulat sollten die genannten Katalysatoren vor dem Erwärmen in einer Größenordnung zugeführt werden, die eine ausreichende Aktivierung für die genannten Synthesen ermöglicht, wobei die Erwärmung dann vorzugsweise auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Elemente beschränkt bleiben kann.

Insbesondere kann das erfindungsgemäße Siliciumgranulat so hergestellt werden, daß Pulver aus der Mahlung bzw. Staubabscheidung von Wirbelbett-Reaktoren, in denen die Umsetzung von $RX + Si$ stattfindet (R = Me, Et, Phe; X = Cl, Br), ggf. gereinigt, agglomeriert, gebrochen, gemahlen und gesichtet werden. Anschließend kann noch die Abmischung mit 0 bis 95% metallurgisch frisch hergestelltem Silicium gleicher, für Wirbelbetten geeigneten Korngröße, erfolgen.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Siliciumgranulats, das insbesondere in Reaktionen mit RX verwendet werden kann, kann so erfolgen, daß nach der Erwärmung durch elektromagnetische Wellen die Si-fremden Bestandteile z. T. oder ganz in separaten Phasen vorliegen und durch Brechen/Mahlen und Sichten und/oder Waschen, Laugen bzw. Extrahieren abgereichert werden können.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

1. Grundlagen

Die technisch in großem Maße verfügbaren Si-Feinstpulver sind Kornfraktionen aus der Mahlung von Si-Pulvern für die Müller-Rochow-Synthese bzw. die Hydrochlorierung sowie Stäube aus der Feinstaubabscheidung (z. B. Zyklon) bei diesen Wirbelbettprozessen (Müller-Rochow-Synthese, Hydrochlorierung, Silan-Zersetzung), die wegen ihrer aerodynamischen oder chemischen Eigenschaften selbst nicht mehr vorteilhaft in einem Wirbelbettprozeß oder nachfolgenden Prozessen eingesetzt werden können.

Die generelle chemische Eignung für die MCS-Synthese läßt sich z. B. mit einem Labor-Rührbett prüfen, welches bezgl. der Korngrößenverteilung relativ unempfindlich ist. Hinsichtlich der Eignung im Wirbelbett ist bekannt, daß hier neben der chemischen Zusammensetzung überwiegend eine definierte Korngröße oberhalb 40 µm die kennzeichnende physikalische Größe darstellt. Beispielhafte Ausführungen und die gewünschte Korngröße findet man bei Rösch, Kalchauer S. 7 in "Silicon for the Chemical Industry III", Sandefjord Norwegen 1996 – Bd: Oye, Rong und bei Ceccaroli, Nygaard, Tuset, The Norwegian Univ. Sci. a. Tech., Trondheim 1996 S. 269 ff., E. Klar ebd. S. 169 oder auch in DE 195 32 315, S. 3 Z. 55–64.

2. Agglomeration

2.1. Verfahren im Induktionsofen

Für die Herstellung von Sinterkörpern in einem Induktionsofen benutzte man einen Vakuum-Induktions-Schmelz- und Gießofen Typ IS 1 III der Fa. LEYBOLD HERAEUS. Die Merkmale dieses Ofens sind u. a. eine Arbeitsfrequenz von 10 kHz sowie eine Leistung von 30 kW, ein erreichbares Vakuum von $1,3 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Die Pulverproben wurden mechanisch mit einem Druck von ca. 0,5 bar vorverdichtet. Danach führte man davon dann ca. 100–200 g in einen Quarz-, SiC- oder Korund-Hegel, idealerweise aus Gründen guter Entformung und hoher Heizgeschwindigkeit in einen Graphittiegel, der oberflächlich mit Si_3N_4 (BAYER CFI 06051, Dicke ca. 0,3–0,5 mm) beschichtet war oder ganz aus Si_3N_4 bestand. Nach zweimaligem Evakuieren bei 0,5–8 mbar (mit Öldiffusionspumpe bis $1,3 \cdot 10^{-5}$ mbar) wurde der Ofen anschließend mit Ar bzw. He bei Normaldruck aufgefüllt.

Das Aufheizen auf 700–1600°C ließ sich in 15–40 min (je nach Tiegelmaterial und vorgeschaltetem konventionellem Vorheizen auf ca. 200°C) durchführen.

Es wurde eine umgekehrt zur Probenmengen proportionale spezifische Heizenergie von ca. 28 kJ/g (für 100 g Probe) = 7,8 kWh/kg beobachtet. Die Proben kühlten unter He-Schutzgas in ca. 2 h auf 300–150°C ab.

2.2. Verfahren im Mikrowellenofen

Anstelle des Induktionsofens kann man auch ein Mikrowellenofen einsetzen. Die Merkmale dieses Ofens waren Energieerzeugung durch ein Magnetron mit 2,45 GHz, 3 kW ab 250 W regelbar mit variablen Platten zur Begrenzung der bestrahlten "cavity". Eingestrahlte Energie: 500–700 W bis max. 1700 W regelbar, zwischen 500–1200°C erfolgt schnelles Aufheizen.

Als Tiegelmaterial für Si wurden Al_2O_3 - sowie Si_3N_4 -Tiegel, die oberflächlich mit Si_3N_4 (BAYER CFI 06051, Dicke ca. 0,3–0,5 mm) beschichtet waren, eingesetzt. Die Probengröße lag bei Mengen von 100–200 g. Die Proben wurden mechanisch, wie oben, vorverdichtet.

Nach zweimaligem Evakuieren der Ofenkammer auf 0,1 mbar füllte man diese mit He oder Ar auf.

In Abhängigkeit von Probenmenge, Tiegelisolation und Vorheizung auf 200°C konnten nach 15–60 min Temperaturen von 1200–1450°C (Oberflächentemperatur mittels Pyrometer) und damit auch der Schmelzpunkt von Si (1423°C) erreicht werden.

Man beobachtet auch hier eine umgekehrt zur Probenmenge proportionale spezifische Heizenergie von ca. 19 kJ/g (für 100 g Probe) = 5,3 kWh/kg.

Die Proben kühlten unter He-Schutzgas in ca. 1–1,5 h auf 300°C ab.

3. Bewertung

3.1. Bewertung des gesinterten Si-Pulvers in Reaktion mit Methylchlorid bzw. Chlorwasserstoff

In ein Quarzrohr mit einem Glasfrittenboden sowie einem mit Rührführung eingesetzten Rührer füllte man 40 g des mit der angegebenen Korngröße ausgewählten gesichteten oder gesiebten Pulvers. In der Regel wurde eine Korngröße von 71–160 µm bevorzugt, nachdem man das Granulat gebrochen, gemahlen und gesichtet bzw. gesiebt hatte.

3.1.1

Im Falle der Reaktion Si mit Methylchlorid setzte man in der Regel dem Si-Pulver 3,2 g Cu/Cu₂O/CuO Katalysator (86% Cu) und 0,04 g ZnO zu. Der Methylchlorid-Strom lag bei 1,8 l/h und 2 bar abs. Anschließend füllte man den Gasraum mit Stickstoff auf. Über einen elektrisch beheizten Röhrenofen der Firma HERAEUS brachte man den Inhalt des Glasrohres für 1 h kurzzeitig auf 370°C und hielt danach mit einem Schräghröhrmanometer einen Druck 2 bar abs. bei 300°C bzw. 330°C über 8 Stunden während der Reaktion aufrecht.

Die entstehenden bei 300°C leichtverdampfenden Produkte leitete man über einen absteigenden Glaskühler mit einer Kühlmediumtemperatur von 15°C ab und kondensierte sie. Die unter diesen Bedingungen nicht kondensierbaren Abgase, bestehend aus MeCl, HCl u. a., leitete man in den Abluftstrom. Die bei 15–20°C kondensierbaren Flüssigkeiten der verschiedenen Methylchlor bzw. Chlorsilane sammelte man in einer unterhalb des Kühlers angeschlossenen Vorlage und

führte sie einer Messung im Gaschromatographen zu.
(Details: vgl. DE 195 32 315).

3.2.1

Im Falle der Reaktion $\text{Si} + \text{HCl}$ statt Methylchlorid entfiel die nachträgliche Zugabe katalytischer Zusätze. Als Druck wurde ebenfalls 1 bar eingestellt, jedoch variierte man hier die HCl-Menge (4,2/9,6 l/h über digitale Durchflußmesser) und die Temperatur. Die Voraktivierung bei 370°C entfiel.

3.2. Eignung in der MCS-Synthese: Beispiele

3.2.1. Vergleichsbeispiel: Reaktion mit Standard metal-grade Si im Laborrührbett

Metal-grade Silicium-Granulat des Herstellers LILLEBY wurden in einer Achatmühle mit elektromechanischem Pistill zermahlen. Durch Sieb mit ASTM-Norm-Sieben entnahm man für das Laborrührbett eine Fraktion mit 71–170 µm Korndurchmesser.

Der Gehalt an Spurenbestandteilen wurde mittel ICP-AS ermittelt.

Nach Umsetzung mit Methylchlorid, wie unter 3.1.1 genannt, erhält man die in Tab. 1 in der ersten Spalte "Vergleich" angegebenen Mengen an Methylchlorsilanen.

3.2.2. Beispiel 1a (Vergleich: Einsatz von unbehandelten Mahlfines)

Die während der Mahlung in einer Hammermühle mit keramischen Kugeln unter N_2 -Schutzgas unter technischen Bedingungen erhaltenen Mahlfines aus dem im Vergleichsbeispiel benutzten Silicium-Granulat blies man aus der Mühle in einen Filter. Für diese Mahlfines bestimmte man einen mittleren Korndurchmesser von 35 µm und eine Verteilung von 5–50 µm. Die Korngrößenverteilung wurde hier mit Hilfe eines MALVERN Master Sizers 2000 (Streulicht-Messung) in den anderen Fällen oberhalb 36 µm mittels ASTM-Norm-Sieben ermittelt.

In dem oben beschriebenen Verfahren 3.1.1. der Umsetzung mit Methylchlorid nach Müller-Rochow in einem Laborrührbettreaktor erhielt man das Methylchlorsilangemisch nach Tab. 1 (Spalte 2, Überschrift "1a").

Hierbei sind eine ausreichend hohe Produktionsrate und hoher Gehalt an Me_2SiCl_2 die wichtigsten Optimierungsziele, jedoch stellt die hier nicht bewertbare Eigenschaft, einen größeren Korndurchmesser als 40 µm und damit eine Eignung für das Wirbelbett erzeugt zu haben ein gleich- oder sogar höherrangiges Ziel dar.

Man beobachtet für 1a eine im unteren Erwartungsbereich liegende Produktionsrate sowie Konzentration an Me_2SiCl_2 .

3.2.3. Beispiel 1b (Einsatz von erfindungsgemäß behandelten Mahlfines)

Von den im Mahlprozeß vom Vergleichsbeispiel 3.2.2. aufgefangenen Mahlfines führte man 200 g einer Agglomeration mit Mikrowelle (Mikrowellenofen nach Typ II) unter Ar-Schutzgas zu. Aufheizzeit: 30 min. Temperatur, Sinterdichte und Teilchengröße nach Mahlen und Sichten wie Tab. 1 angegeben (Spalte 3, Überschrift "1b"). Die eingestrahelte Energie lag zwischen 500–1500 Watt.

Nach dem Ausschalten der Energie und Abkühlen auf ca. 200°C wurde das Material entnommen. Anschließend ließ man auf Raumtemperatur (25°C) unter Luftzutritt abkühlen und führte das Agglomerat der Mahlung und Siebung zu. In einem Brechprozeß unter Zuhilfenahme eines Hammers und einer Achatmühle mit elektromechanisch bewegtem Pistill konnte ein Pulver mit den in Tab. 1 genannten Eigenschaften gewonnen werden.

Für den Laborreaktor entnahm man für die Vergleichsuntersuchungen per Siebsichtung eine Fraktion von 71–160 µm mit einem D50%-Wert von 120 µm.

Man beobachtet, daß der hohe Fe-Gehalt der Mahlfines aus Beispiel 1a im Mahl- und Sichtungsprozeß auf ein Niveau in der Nähe des Standard Materials aus dem Vergleichsversuch vermindert wurde.

Die Produktionsrate liegt im unteren Erwartungsbereich, die Me_2SiCl_2 -Konzentration hat sich gegenüber dem Vergleich/Standard verbessert.

3.2.4. Beispiel 2 (unbehandelter Si-Staub aus dem Wirbelbett der Rochow-Synthese)

Nicht gesinterter Feinstaub aus dem Wirbelbett der Rochow-Synthese (siehe auch Beispiele 2b–2d) wurde wie oben beschrieben bewertet (Tab. 1, Spalte 4, Überschrift "2").

Dieser Si-Staub hatte einen mittleren Korndurchmesser von 20 µm und bestand zu ca. 76% aus Si. Darüber hinaus enthielt er vor dem Sinterprozeß 11,4% Cu, 3% Fe, 2,9% C, 0,3% Zn sowie 2% Cl u. a. Metalle.

Die Eigenschaften im Laborrührbett bezgl. der Produktionsrate und Me_2SiCl_2 -Konzentration weisen große Ähnlichkeit mit dem Si aus dem Vergleichsversuch auf.

3.2.5. Beispiele 2a bis 2d (Erfindungsgemäß behandelte Si-Wirbelbettstaub)

Der Staub 2 aus dem Wirbelbett wurde einer schrittweisen Temperaturerhöhung durch Einwirkung von Mikrowelle unterzogen und agglomerierte ihn in unterschiedlich starkem Umfang.

Man führte dem Mikrowellenofen den unter 2 beschriebenen Si-Staub zu. Nach einem Aufheitzschritt über 40 min auf ca. 800–820°C hielt man ca. 30 min dieses Temperaturniveau und beobachtete als Plasmawolke verdampfende Cu-Salze. Weiteres Aufheizen führte nach 20 min auf eine vorgewählte Stufe von 4 verschiedenen Endtemperaturen, maximal 1500°C (jeweils mittels Pyrometer gemessene Oberflächentemperaturen), die ca. 20 min gehalten werden. Danach ließ

man unter Abschalten der Strahlungsquelle erkalten.

Das nach Brechen, Mahlen und Sichten auf 10–160 µm abgetrennte Pulver (Cu-Gehalt 11,4%) wurde im Vergleich zu nicht gesintertem Feinstaub nach Beispiel 2 in 3.2.4 bewertet. (Tab. 1, Spalten 4–7, Überschriften "2a" bis "2d").

Es zeigt sich, daß oberhalb 800–900°C die Produktionsrate für Methylchlorsilane sowie die Konzentration an Me_2SiCl_2 stetig abfällt. Das agglomerierte Si ist bei Anwendung dieser Verfahrensfolge für die Umsetzung mit Methylchlorid weniger geeignet.

3.2.6. Beispiele 3a und b (Mischung von Wirbelbettstaub mit Mahlfines aus metal grade Silicium)

Man vermischte 85 Teile metal-grade Silicium Mahlfines aus dem Beispiel 1a mit 15 Teilen des Feinstaubes aus dem Zyklon eines Wirbelbettes der Methylchlorsilan-Synthese.

Beispiel 3a beschreibt das Ergebnis für das nicht gesinterte Produkt (Tab. 1, Spalte 8, Überschrift "3a").

In Beispiel 3b wurde das Pulver erfindungsgemäß angesintert. Man beobachtet einen Abfall der Produktionsrate und einen höheren Gehalt an Me_2SiCl_2 (Tab. 1, Spalte 9, Überschrift "3b").

3.2.7. Beispiele 4a und 4b (Aktivierung von metall-grade Si-Pulver + Katalysator-Promotorgemisch)

Hier wurde einem Standard metal-grade Si-Pulver aus 3.2.1.-Vergleich der Korngröße 71–170 µm zusammen mit den in der Tabelle angegebenen Mengen Katalysator (Cu/CuO, Zn, Sn) gemischt und in Beispiel 4b einer Erwärmung per Mikrowelle unter Ar-Schutz ausgesetzt. Die angegebene Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes hielt man ca. 30 min lang, um danach unter Schutzgas auf 150°C abzukühlen.

Man erkennt in Tab. 1 (Spalten 10, 11, Überschriften "4a", "4b") für eine definierte Zusammensetzung die Zunahme der Produktionsrate des entstandenen Methylchlorsilangemisches und geringfügig erhöhte Konzentration an Me_2SiCl_2 .

Tabelle 1

Reaktion von CH_3Cl mit Si-Feinstäuben und Agglomeraten

Vergleich	1a	1b	2	2a	2b	2c	2d	3a	3b	4a	4b
Korngröße D50% von µm	35	120	35	35	35	35	35	100	100	120	120
Si %	97	97	76,5	76,5	76,5	76,5	76,5	94	94	97	97
C %			3	3	3	3	3	0,5	0,5		
Cu %			11	11	11	11	11	1,7	1,7		
Fe %	0,9	0,6	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	1,3	1,3	0,2	0,2
Al %	0,38	0,38	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,4	0,4	0,2	0,2
Ca %								0,1	0,1	0,06	0,06
Zn %			0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1		
Sn %			0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,003	0,003		
Sinter-Temp. °C	-	1403	-	900	1050	1300	1500	-	1300	-	700
Sinterdichte nachher g/ml	0,8	1,6	0,8	0,8	1	1,4	1,6	0,8	1,6	0,8	1,6
verw. Korngr. D50% µm	71-160	71-160	10-40	10-40	10-160	71-160	71-160	10-50	71-160	71-160	71-160
Zugabe n. Sinterm phr											
Cu/CuO phr	7,7	7,7	7,7	-	-	-	-	-	-	3,0	3,0
Zn phr	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1
Sn phr	0,011	0,011	0,011	-	-	-	-	-	-	0,005	0,005
Si %	91	90	90					94	94	95,1	95,1
C %	nb.	nb.	nb.					0,5	0,5	nb.	nb.
Cu %	6,9	6,9	6,9					1,7	1,7	2,9	2,9
Fe %	0,4	0,9	0,6					1,3	1,3	0,2	0,2
Al %	0,3	0,4	0,4					0,4	0,4	0,2	0,2
Ca %	0,3	0,13	0,12					0,1	0,1	0,1	0,1
Zn %	0,1	0,1	0,1					0,1	0,1	0,1	0,1
Sn %	0,01	0,01	0,01					0,0	0,0	0,005	0,005
MCS-Synthese Temperatur °C	300	300	300	300	300	300	300	330	330	330	330
Me_2SiCl_2 %	84	80	89	84	67	80	82	65	77	82	77
MeSiCl_3 %	8	9,4	5	7	17	6,5	5,5	15,5	9	8	9,4
Me_3SiCl %	2,5	3,3	1	2,8	1,2	2,0	1,6	0,8	2,5	3,1	3,6
Me_4SiCl_2 %	2,0	2,8	2	0,6	1,4	0,4	0,5	2,8	6,4	1,2	1,8
Hochsieder %	3,0	3,1	3,0	6,1	11	10,5	10,2	15	4,5	5,2	7,6
Prod. rate (g/h)	7	5,5	4,6	7,6	1,6	2,3	1,1	0,2	8,4	3,4	5
(g/h) Start/h											

3.2.8. Beispiele 5a und 5b (Si-Mahlfines aus Beispiel 1a in der Hydrochlorierung)

Tab. 2 zeigt im Falle einer Hydrochlorierung im Laborrührbett (Verfahren wie bei Bewertung nach 3.1.2 mit dem Unterschied, daß statt CH_3Cl jetzt HCl verwendet wurde) sowohl für die Mahlfines im Originalzustand wie auch für die erfindungsgemäß agglomerierten Mahlfines ungefähr gleiche Reaktivität und Produktzusammensetzung.

3.2.9. Beispiele 6a und 6b (Wirbelbettstaub aus Beispiel 2 in der Hydrochlorierung)

Verwendet man bei der Hydrochlorierung den Feinstaub-Austrag aus dem Wirbelbett (Zyklon) der Methylchlorsilan-Synthese, so bestehen zwischen dem unveränderten Wirbelbettfeinstaub und dem erfindungsgemäß agglomerierten und gemahlten Staub die in Tab. 2 ausgewiesenen Unterschiede.

Der agglomerierte, gemahlene und gesiebte Staub erzeugt mehr SiCl_4 bei geringerer Produktionsrate. Erhöht man jedoch das HCl -Angebot von 4,2 l/h auf 9,6 l/h steigt die Produktionsrate auf ein vergleichbares Niveau wie das nicht agglomerierte Si aus 4a.

3.3.10. Beispiel 7 (Si-Mikrostaub aus Zersetzung von SiH_4 zu Reinst-Si)

Aus dem Herstellungsprozeß von Reinst-Si durch Zersetzung von SiH_4 bei $700\text{--}800^\circ\text{C}$ nach der US 47 84 840 bzw. US 48 83 687 wurde ein Pulver der mittleren Korngröße $2\text{ }\mu\text{m}$ mit einer Verteilung von $0,05\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$ abgeschieden. 200 g dieses Pulvers führte man, wie oben beschrieben, dem Mikrowellenofen zu. Innerhalb von 60 min heizte man das Pulver unter He auf 1450°C auf und erhielt einen Schmelzkuchen der Dichte $1,9\text{ g/cm}^3$, den man auf 200°C unter Schutzgas abkühlen ließ.

Bei Einsatz von einem Si_3N_4 -Tiegel ließ sich ein kompakter Ingot/Regulus entnehmen. Diesen führte man einem Schmelzofen (ULLMANN ENCYCLOPEDIA of Ind Chem., 1993 A 23 S. 739), BRIDGEMAN-Schmelzofen (J.C. Brice: Crystal Growth Processes, Blackie Glasgow u. London (1986) S. 104) zu.

Hierbei vollzog man nach dem Aufschmelzen auf 1450°C eine programmierte Erstarrung in definierten Schritten zu multikristallinem Si mit Kristallitgrößen von üblicherweise $5\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$. Im Ergebnis erhielt man einen multikristallinen Si-Block, der nach dem Abschneiden der Außenbereiche einen multikristallinen Kern der gewünschten Zusammensetzung und Struktur für solar-grade Si zur Verfügung stellt. Es hatte nach erfindungsgemäßer Agglomeration und Überführung in multikristallines Si mittels eines BRIDGEMAN Ofens eine Leitfähigkeit von ca. $2000\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$. Nach Zersägen des Kernes in $350\text{ }\mu\text{m}$ dicke Si-Scheiben können diese als Wafer in einem Solar-Modul eingesetzt werden.

Tabelle 2

Hydrochlorierungen an versch. Si-Proben und Prä-Agglomeration für multikristallines Si

		5a	5b	6a	6b	7
Korngröße D 90% vorher	μm	35	35	35	35	10
Si	%	97	97	77	77	99,99999
C	%			3	3	
Cu	%			11	11	
Fe	%	1	1	3	3	
Al	%	0,38	0,38	0,6	0,6	
Ca	%	0,13	0,12			
Zn	%	0,1	0,1	0,3	0,3	
Sn	%			0,018	0,018	
Sinter-Temp.	$^\circ\text{C}$	-	1050		1300	
Sinterdichte nachher	g/ml	0,5	1,6	0,5	1,6	2,6
verw. Komgr. D50%	μm	10-50	40-160	10-50	40-160	
Zugaben n. Sintern	%	0	0	0	0	0
Widerstand Si	$\text{Ohm}\cdot\text{cm}$	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2000

Patentansprüche

1. Verfahren zur Agglomeration von Siliciumpulvern, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Siliciumpulver durch Einwirkung von Mikrowellenstrahlung im Wellenlängenbereich $0,5\text{ kHz}$ bis 300 GHz auf eine Temperatur von mindestens 300°C erhitzt und zu Sinterkörpern variabler Porosität verdichtet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsstoff Siliciumfeinstaub mit einer Partikelgröße von weniger als $600\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise weniger als $100\text{ }\mu\text{m}$, dient.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Agglomerat eine Korngröße von mindestens $50\text{ }\mu\text{m}$ hat.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung in einem bewegten Rührbett, Taumelmischer, Drehrohr oder einem Wirbelbett mit innen oder außenliegenden Vorrichtungen zur Einleitung elektromagnetischer Strahlung durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung in einem Reaktor aus mikrowellentransparentem und/oder mikrowellenreflektierendem Material, vorzugsweise Nichttoxikera-

mik, Graphit, Oxidkeramik oder Quarz, stattfindet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Siliciumpulver vor der Mikrowellenbehandlung mit metallhaltigen insbesondere wie z. B. Cu, Ag, Al, Ca, Sn, Zn und/oder bor-, phosphor-, arsen- oder antimonhaltigen Dotierstoffen versetzt wurde.

5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das durch die Mikrowellenbehandlung erhaltene Agglomerat mit metall- z. B. Cu, Ag, Al, Ca, Sn, Zn und/oder bor-, phosphor-, arsen- oder antimonhaltigen Dotierstoffen versetzt wurde.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das durch die Mikrowellenbehandlung erhaltene Agglomerat gemahlen und gegebenenfalls gesichtet und der Feinanteil in die Agglomerationszone

10 zurückgeführt wird.
9. Siliciumgranulat, dadurch gekennzeichnet, daß es durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 herstellbar ist.

10. Siliciumgranulat nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Porosität von 0 bis 80% hat.

11. Siliciumgranulat nach einem der Ansprüche 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß metallhaltige und/oder nichtmetallhaltige Fremdphasen oder Präzipitate an den Korngrenzen der Einzelkristalle vorliegen.

12. Verwendung des Siliciumgranulates nach einem der Ansprüche 9 bis 12 zur Herstellung von Siliciumeinkristallen, vorzugsweise nach dem Czochralski- oder Float-Zone-Verfahren.

13. Verwendung des Siliciumgranulates nach einem der Ansprüche 9 bis 10 zur Herstellung von multikristallinen Siliciumblöcken, vorzugsweise durch gerichtete Kristallisation von Schmelzen der Siliciumgranulate zu multikristallinem Si.

14. Verwendung des Siliciumgranulates ggf. nach Mahlung und Sichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 10 zur Umsetzung mit Chlorwasserstoff oder Halogenkohlenwasserstoffen des Typs RX im Temperaturbereich 150–700°C in Wirbelbetten oder Schachtöfen.

25

30

35

40

45

50

55

60

65